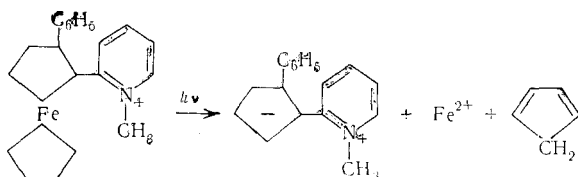


Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, В. А. САЗОНОВА, В. Е. ФЕДОРОВ, С. А. БУСЕВ

МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ N-МЕТИЛ-ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДЫ ПИРИДИНИЯ

Синтез монозамещенных цикlopentadiенилидов пиридиния обычными методами затруднен. Единственным, известным к настоящему моменту соединением этого типа является N-метил-2-хлорциклопентадиенилидпиридиний, который получен нами из иодметилата 2-хлор- α -пиридилферроцена при его фотолитическом разрушении в кислых водных растворах ⁽¹⁾. Позднее было установлено, что эта реакция идет с большим квантовым выходом, чем фотоллиз иодметилата α -пиридилферроцена ⁽²⁾. В настоящей статье мы сообщаем о синтезе некоторых монозамещенных цикlopentadiенилидов пиридиния, образующихся в результате фотораспада иодметилатов гомоаннулярных замещенных α -пиридилферроценов.

Освещение растворов иодметилатов 2-бром- и 2-фенил- α -пиридилферроцена в 0,01 N H₂SO₄ приводит к разрушению ферроценового ядра.



Нами выделен N-метил- α -2-фенилциклопентадиенилидпиридиний — кристаллическое, осмоляющееся при нагревании, темно-красное вещество, хорошо растворимое в органических растворителях. Фенильная группа оказывает заметное стабилизирующее влияние, о чем свидетельствует факт сохранения фенилзамещенного «илида» без изменений в течение нескольких недель при комнатной температуре, в отличие от хлорзамещенного, который хранится 1—2 дня в жидком азоте.

N-Метил- α -2-бромциклопентадиенилидпиридиний оказался крайне неустойчивым на воздухе и был охарактеризован только в виде тетрафенилбората его протонированной формы.

Полученные илиды обладают типичными для этого класса веществ свойствами. Они легко протонируются, образуя бесцветные производные цикlopentadiена. Изучение у.-ф. спектров замещенных илидов в различных растворителях показало, что увеличение полярности растворителя приводит к заметному смещению первой полосы поглощения илидов в более коротковолновую область (табл. 1).

Это позволяет сделать предположение, что в основном состоянии замещенные цикlopentadiенилиды пиридиния скорее имеют «илидную» фор-

Таблица 1

Растворитель	N-Метил- α -2-хлорциклопентадиенилидпиридиний	N-Метил- α -2-фенилциклопентадиенилидпиридиний
Бензол	4500 Å	4630 Å
ДМФА	4360	4540
Метанол	4300	4460
Водный этанол (1 : 1)	4200	4400

му, нежели «фульвеновую», а первая полоса поглощения соответствует переносу заряда от циклопентадиенил-аниона к пиридиниевому кольцу. Высказанные предположения согласуются с данными, полученными при изучении свойств фосфониевых и сульфониевых циклопентадиенилидов⁽³⁾.

2-Бром- α -пиридилферроцен получен при действии бромной меди на 2- α -пиридилферроценилборную кислоту в спирте. В отличие от подобной реакции получения хлорзамещенного α -пиридилферроцена, нам удалось выделить промежуточный комплекс, строение которого пока не ясно. Разрушение комплекса при хроматографировании на окиси алюминия использовано для получения 2-бром- α -пиридилферроцена с выходом 51%. Следует отметить большую устойчивость полученного комплекса при нагревании в бензоле, что, по-видимому, является причиной малого выхода 2-бром- α -пиридилферроцена (20%) при многочасовом кипячении бензольного раствора 2- α -пиридилферроценилборной кислоты с водным раствором бромной меди. Бус и сотрудники⁽⁴⁾ объясняют последнее пассивирующим влиянием пиридил-группы.

2-Фенил- α -пиридилферроцен синтезирован из 2-бром- α -пиридилферроцена при нагревании его с бромистой медью и тетрафенилборкалием в пиридине. Спектр п.м.р. 2-фенил- α -пиридилферроцена подтверждает положение 1, 2 заместителей. Спектр содержит острый синглет от протонов незамещенного ЦПД-кольца с химическим сдвигом 3,90 м.д., триплет протона в β -положении по отношению к заместителям с химическим сдвигом 4,30 м.д. и два квадруплета протонов в α -положении к заместителям с химическими сдвигами 4,10 и 5,10 м.д. Спектр снят на приборе с рабочей частотой 60 Мгц в бензоле с применением гексаметилдисилоксана в качестве внутреннего стандарта. Исследование химических свойств замещенных циклопентадиенилидов пиридиния продолжается.

2-Бром- α -пиридилферроцен. К раствору 1,14 г 2- α -пиридилферроценилборной кислоты в 10 мл спирта прибавлен при перемешивании раствор 5 г бромной меди в 40 мл спирта. Выпал красный осадок, который отфильтрован и промыт небольшим количеством спирта, затем абсолютным эфиром. Получено 2,99 г комплекса. Последний растворен в ацетонитриле и раствор нанесен на окись алюминия. Петролейный эфир элюировал 2-бром- α -пиридилферроцен, загрязненный α -пиридилферроценом. После перекристаллизации 2-бром- α -пиридилферроцена из гексана т. пл. 81° (лит. данные⁽³⁾: т. пл. 81,5°). Получено 0,65 г (51% от теоретич.).

2-Фенил- α -пиридилферроцен. Тесная смесь 2-бром- α -пиридилферроцена (0,30 г), тетрафенилборкалия (0,60 г) и бромистой меди (0,30 г), смоченная пиридином, нагрета до 130° в течение часа. После охлаждения реакционная смесь экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт несколько раз водой, 10% H_2SO_4 . Кислый раствор промыт несколько раз эфиром и подщелочен 10% KOH. Реакционная смесь экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт водой и растворитель удален в вакууме. Остаток хроматографирован в тонком слое Al_2O_3 . Элюент — гексан с эфиром (1 : 1). Первым вымылся 2-фенил- α -пиридилферроцен в смеси с α -пиридилферроценом, затем два изомерных дизамещенных биферроценила⁽⁵⁾. Один из них после перекристаллизации из гексана с бензолом имел т. пл. 233°; второй после перекристаллизации из гептана с бензолом имел т. пл. 187°. 2-Фенил- α -пиридилферроцен перекристаллизован из гексана, т. пл. 116°. Получено 0,08 г.

Найдено %: C 74,46; H 4,98; Fe 16,46; N 4,30
C₂₁H₁₇FeN. Вычислено %: C 74,36; H 5,05; Fe 16,46; N 4,13

Иодметилат 2-бром- α -пиридилферроцена. 2-Бром- α -пиридилферроцен (0,65 г) растворен в 5 мл иодистого метила и раствор оставлен стоять на 3 дня в темноте при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтрован и промыт абс. эфиром. Получено 0,59 г (64% от теор.

ретического) иодметилата 2-бром- α -пиридилферроцена. Для очистки вещество растворено в ацетонитриле, раствор профильтрован и иодметилат осажден абс. эфиром.

Найдено %: C 39,78; H 3,16; Fe 11,59; Hal 42,39; N 2,78
 $C_{17}H_{15}JBrN$. Вычислено %: C 39,74; H 3,12; Fe 11,54; Hal 42,73; N 2,89

Иодметилат 2-фенил- α -пиридилферроцена получен по приведенной выше методике и оказался очень гигроскопичным, что затруднило его элементарный анализ.

Найдено %: C 54,02; H 4,08; Fe 11,40
 $C_{22}H_{20}FeNJ$. Вычислено %: C 54,92; H 4,19; Fe 11,61

Фотолиз иодметилата 2-бром- α -пиридилферроцена. Реакция проведена в атмосфере аргона. Иодметилат (0,30 г) растворен в 50 мл воды и добавлено 30 мл 5% H_2SO_4 . Полученный раствор ярко-оранжевого цвета освещен светом ртутной лампы в течение 15 мин. до обесцвечивания. Реакционная смесь промыта несколько раз свободным от перекисей эфиром, после чего подщелочена 10% NaOH и экстрагирована бензолом. Бензольный раствор промыт несколько раз водой, затем 10% уксусной кислотой. К уксуснокислому раствору прибавлен водный раствор тетрафенилборнатрия. Выпавший белый осадок отфильтрован, промыт многократно водой. Получено 0,31 г (89% от теоретического) тетрафенилбората протонированной формы N-метил- α -2-бромциклопентадисилидпиридиния.

Найдено %: C 75,94; H 5,64; Br 14,18; N 2,55
 $C_{35}H_{31}NBrB$. Вычислено %: C 75,56; H 5,62; Br 14,36; N 2,52

Фотолиз иодметилата 2-фенил- α -пиридилферроцена (реакция проведена в аргоне). К иодметилату (0,23 г), смоченному спиртом, добавлено 18 мл 1N H_2SO_4 . Раствор красного цвета интенсивно перемешивали до полного растворения иодметилата, после чего 15 мин. освещали светом ртутной лампы, при этом окраска менялась до бледно-желтой. Кислый раствор промыт несколько раз абс. эфиром, подщелочен 10% NaOH (при охлаждении) и экстрагирован абс. эфиром. Эфирный слой промыт водой и растворитель удален в вакууме. Получено 0,11 г (89% от теоретического) темно-красных кристаллов N-метил- α -2-фенилциклопентадисилидпиридиния. Для очистки илид растворен в минимальном количестве эфира и осажден гексаном при охлаждении. Илид устойчив в вакууме в течение нескольких дней, легко разлагается при нагревании даже в атмосфере аргона.

Найдено %: C 87,38; H 6,42; N 6,05
 $C_{17}H_{15}N$. Вычислено %: C 87,51; H 6,48; N 6,01

При добавлении к уксуснокислому раствору фенилзамещенного илида водного раствора тетрафенилборнатрия получен тетрафенилборат протонированной формы N-метил- α -2-фенилциклопентадисилидпиридиния.

Найдено %: C 88,59; H 6,88; N 2,96; B 1,95
 $C_{41}H_{36}NB$. Вычислено %: C 88,96; H 6,56; N 2,53; B 1,95

Исследование строения катионов, образующихся при протонировании монозамещенных илидов, продолжается.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Е. Федоров, ДАН, 194, 1332 (1970). ² В. Е. Федоров, В. А. Сазонова, А. Н. Несмеянов, ДАН, 202, 613 (1972). ³ D. J. Booth, C. Marr et al., J. Chem. Soc. C, 1969, 2701. ⁴ Z. Yoshida, K. Iwata, S. Yoneda, Tetrahedron Letters, 19, 1519 (1971). ⁵ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Е. Федоров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2133.